

Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

Лекция 1

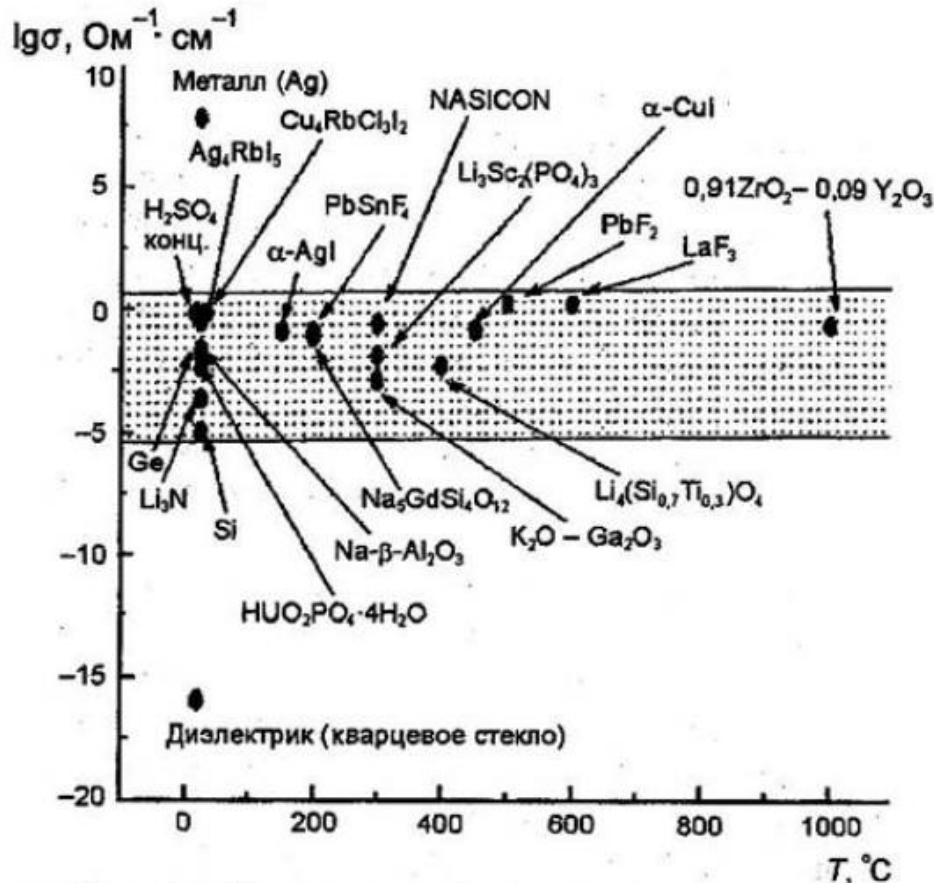
Электропроводность материалов

Электронная проводимость

Ионная проводимость

Измерение проводимости

Уровни проводимости



Выделенный сектор представляет важную с практических позиций область значений проводимости.

$$\sigma_i = C_i \cdot q_i \cdot \chi_i$$

(концентрация*заряд*подвижность)

$$\sigma = \Sigma \sigma_{\text{ионн}} + \Sigma \sigma_{\text{электр}}$$

Важнейшие величины:

- абсолютная величина проводимости,
- кажущаяся энергия активации,
- рабочий интервал.

Электронная проводимость, Ом⁻¹см⁻¹

Металлы: 10⁻¹⁰-10⁵

Полупроводники: 10⁻⁵-10

Диэлектрики: 10⁻¹²

Ионная проводимость, Ом⁻¹см⁻¹

Растворы/электролиты: 10⁻³-10

Твердые электролиты: 10⁻³-10

Ионные кристаллы: 10⁻¹⁸-10⁻⁴

Проводимость диэлектриков

Электрическая проводимость G — величина, обратная сопротивлению:

$$G = 1/R;$$

$\dim G = L^{-2}M^{-1}T^3I^2$, единица — сименс (S; См).

Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением 1 Ом.

Удельное электрическое сопротивление ρ вещества — величина, численно равная сопротивлению проводника длиной, равной единице длины, и площадью поперечного сечения, равной единице площади; $\dim \rho = L^3MT^{-3}I^{-2}$, единица — ом-метр ($\Omega \cdot m$; Ом·м).

Ом-метр равен удельному электрическому сопротивлению проводника площадью поперечного сечения 1 м^2 и длиной 1 м, имеющего сопротивление 1 Ом.

Удельная электрическая проводимость g вещества — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$g = 1/\rho;$$

$\dim g = L^{-3}M^{-1}T^3I^2$, единица — сименс на метр (S/m; См/м).

Сименс на метр равен удельной электрической проводимости проводника, который при площади поперечного сечения 1 м^2 и длине 1 м имеет электрическую проводимость, равную 1 См.

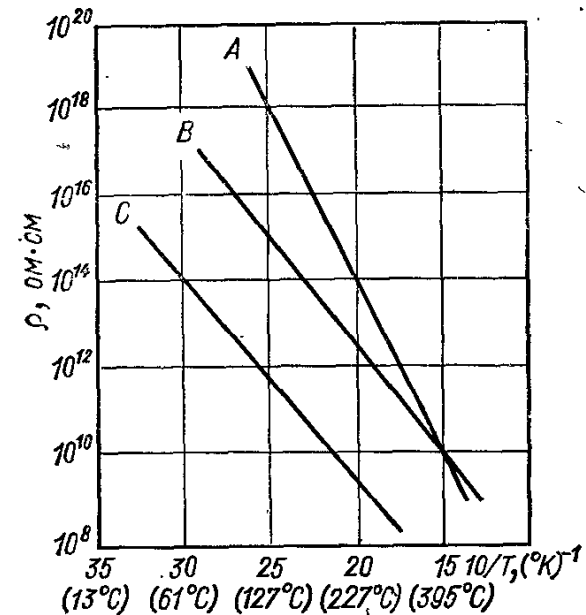


Рис. 20.2. Зависимость удельного сопротивления кварца от температуры [22]:

A — плавленый кварц; B — кристалл, \perp главной оси; C — кристалл, \parallel главной оси.

Диффузия в электрическом поле – ионная проводимость

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \mu_o}{\partial x} = 0$$

$$j = C \cdot \frac{D}{k T} \cdot q \cdot E$$

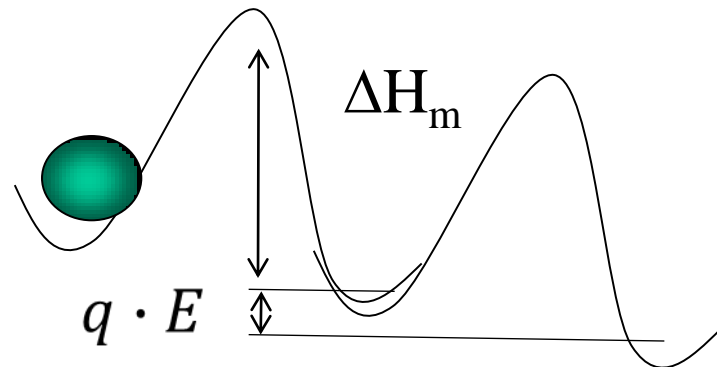
$$i = q \cdot j = \sigma \cdot E \quad \text{-закон Ома, } \sigma \text{ – удельная электропроводность (Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\text{)}$$

$$\sigma = C \cdot \frac{D}{k T} \cdot q^2 = C \cdot q \cdot \chi$$

$$\chi = \frac{D}{k T} \cdot q \quad \text{- подвижность частицы- соотношение Нерста-Энштейна}$$

$$\sigma = \sum_i^N \sigma_i$$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \quad \text{- число переноса}$$



Диффузия в электрическом поле – ионная проводимость

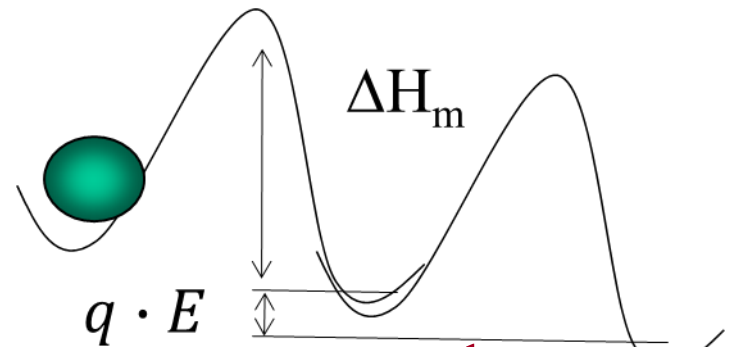
В нестехиометрических соединениях преобладает электронная проводимость (по e^- или h^+), а в стехиометрических – ионная проводимость (вакансии или междоузельные атомы).

Температурная зависимость ионной удельной электропроводности имеет вид:

$$\sigma = \frac{D_0}{kT} \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

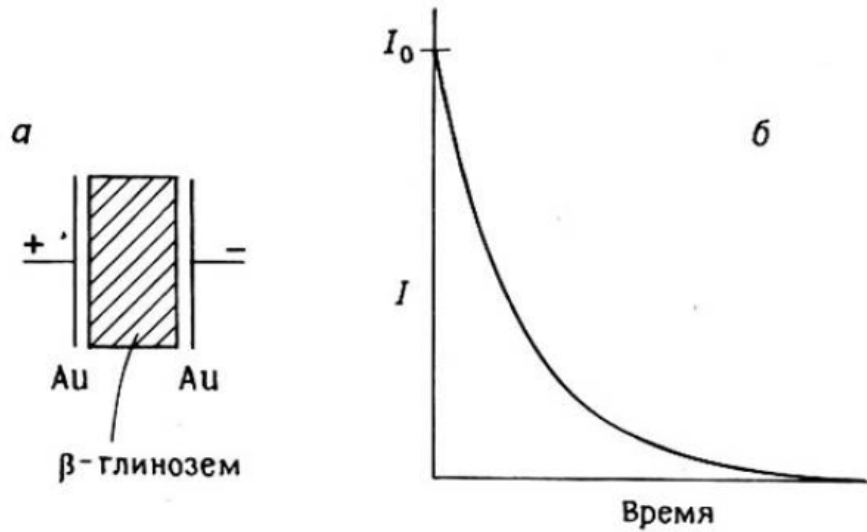
$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

$$\ln \sigma \cdot T = \ln \sigma_0 + \ln C - \frac{\Delta H_m}{kT}$$



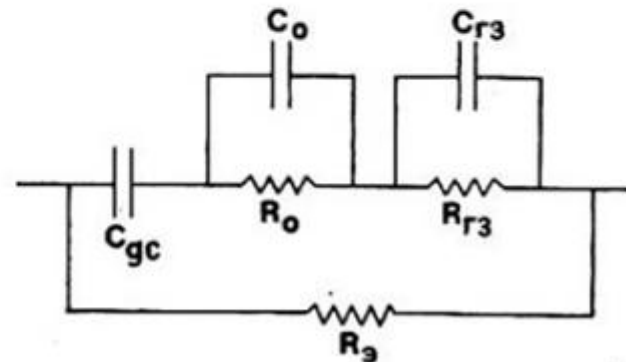
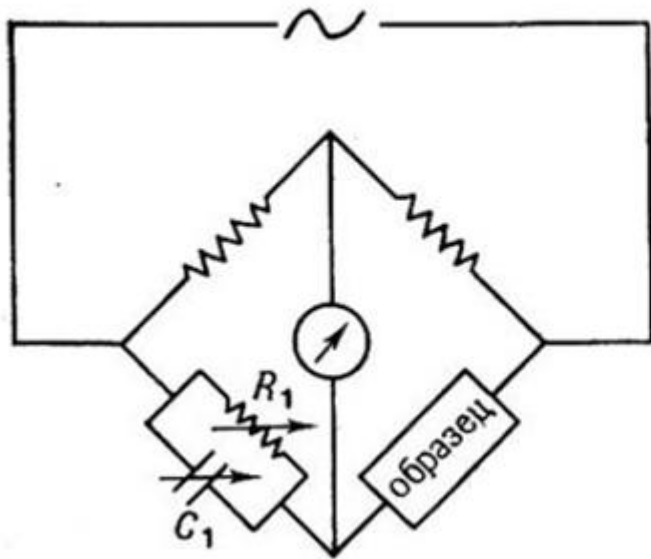
Из измерений ионной проводимости, можно получить информацию о концентрации дефектов и их подвижности.

Измерение свойств (постоянный ток)



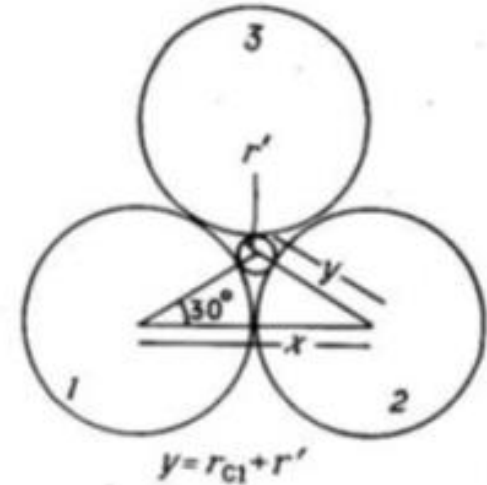
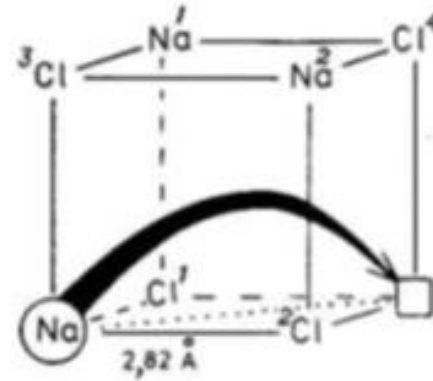
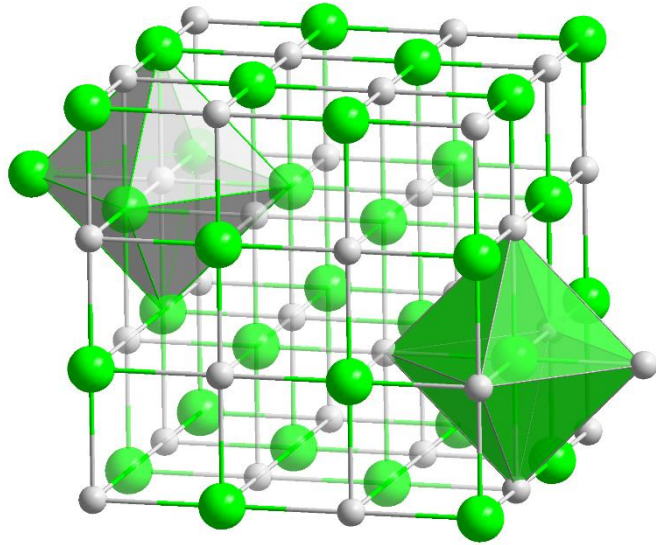
Измерения при постоянном токе приводят к поляризации.

Измерение свойств (переменный ток)

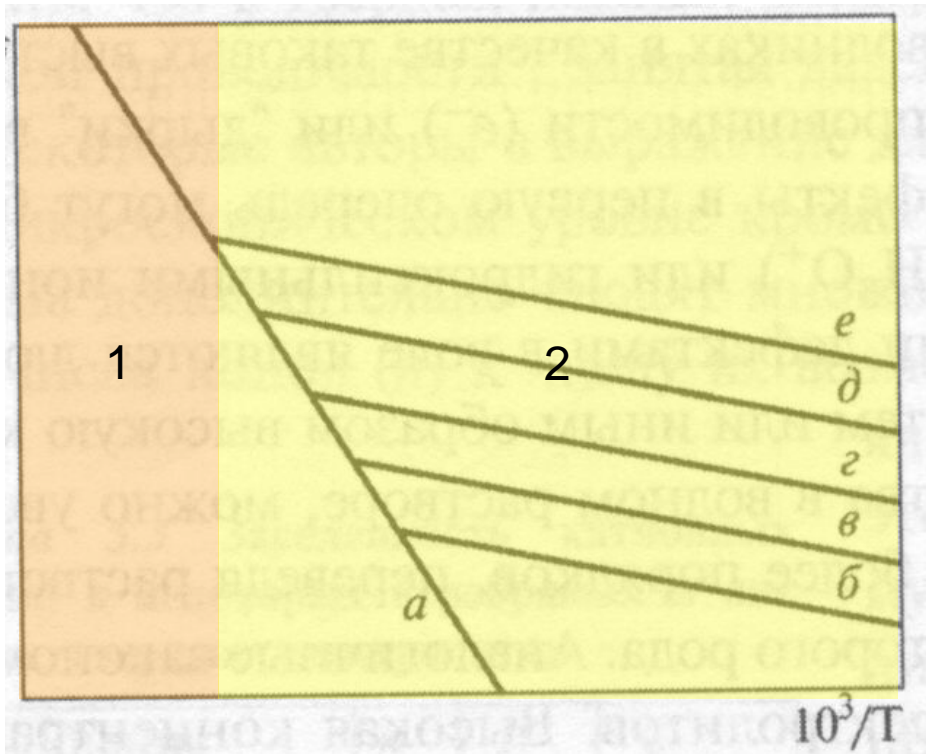


Измерения при переменном токе в широком диапазоне частот позволяют определить сопротивление образца, электродную ёмкость, ёмкости и сопротивления границ зёрен и вклад электронной проводимости.

Ионная проводимость хлорида натрия с примесью CaCl_2



$\ln \sigma \cdot T$



Зависимость ионной проводимости от температуры для различных концентраций CaCl_2 . а- чистое вещество, б-е – последовательно увеличивающаяся концентрация примеси.

Участок 1 - собственная проводимость.

При температурах близких к температуре плавления в кристалле преобладают тепловые дефекты.



В этом случае концентрация носителей заряда – катионных вакансий определяется выражением



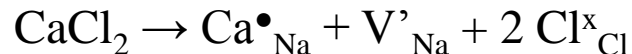
и проводимость равна:



Тангенс угла наклона первого участка будет равен $-(\Delta H_m + \Delta H_{III}/2)/R$.

Участок 2 - примесная проводимость.

Наличие $CaCl_2$ приводит к образованию катионных вакансий

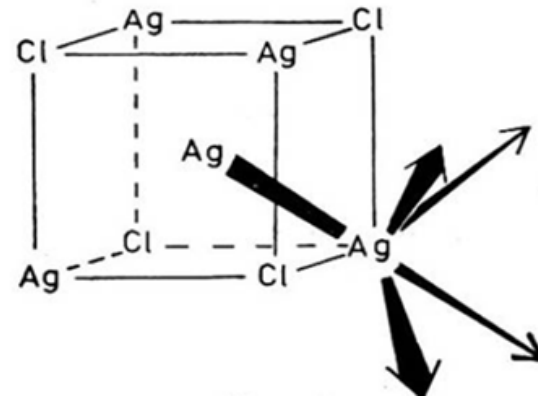
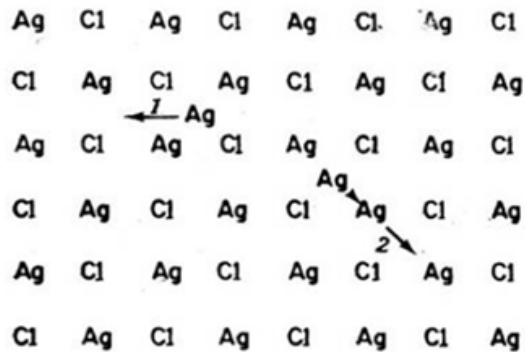
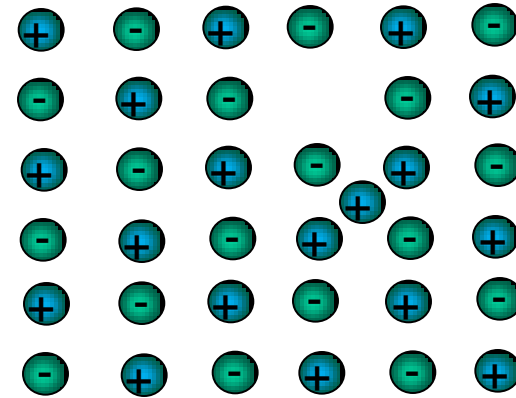
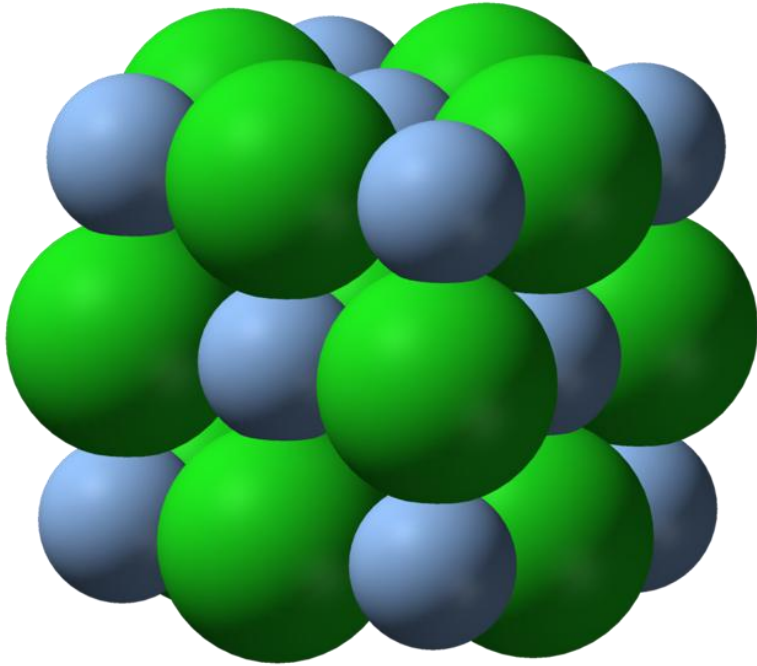


При понижении температуры количество вакансий, образовавшихся в результате введения примесных атомов, может превысить концентрацию собственных тепловых точечных дефектов. В этом случае $[n]=[Ca^{2+}]$ и



Тангенс угла наклона второго участка будет равен $-\Delta H_m / R$.

Хлорид серебра



Проводимость LaF_3

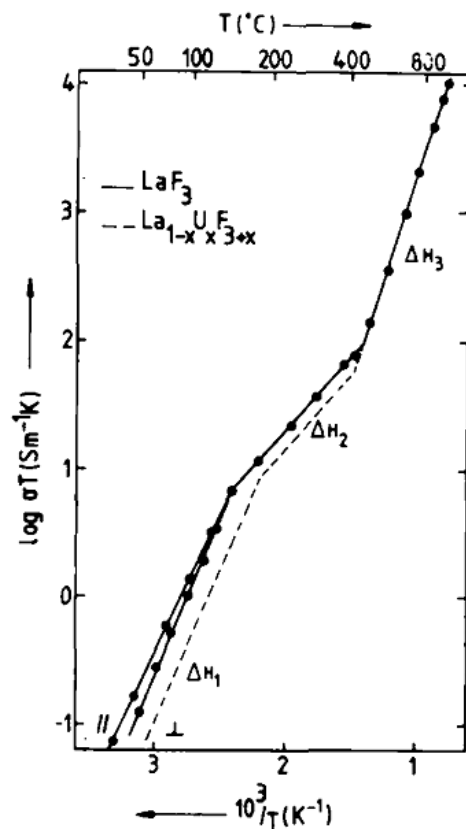
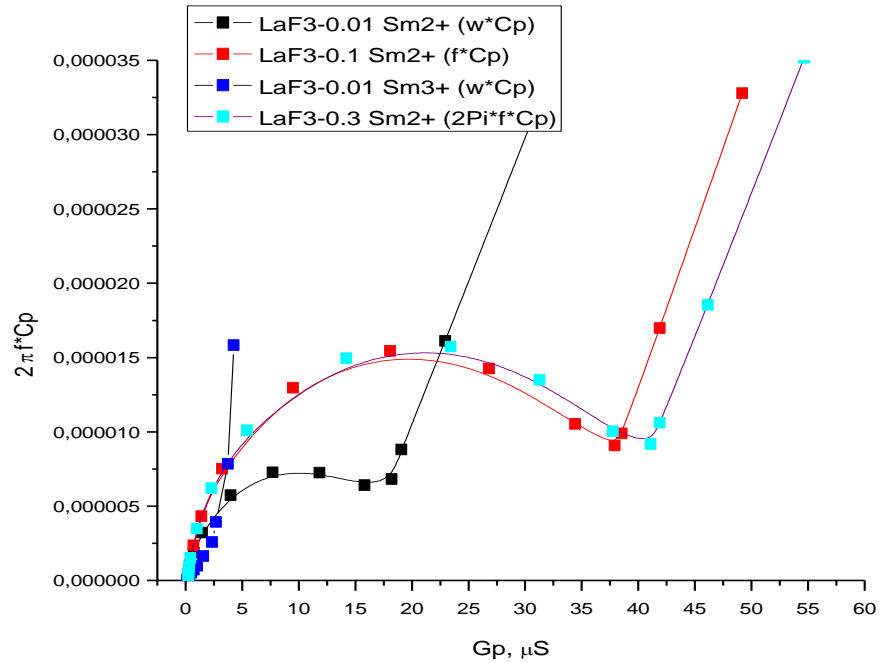
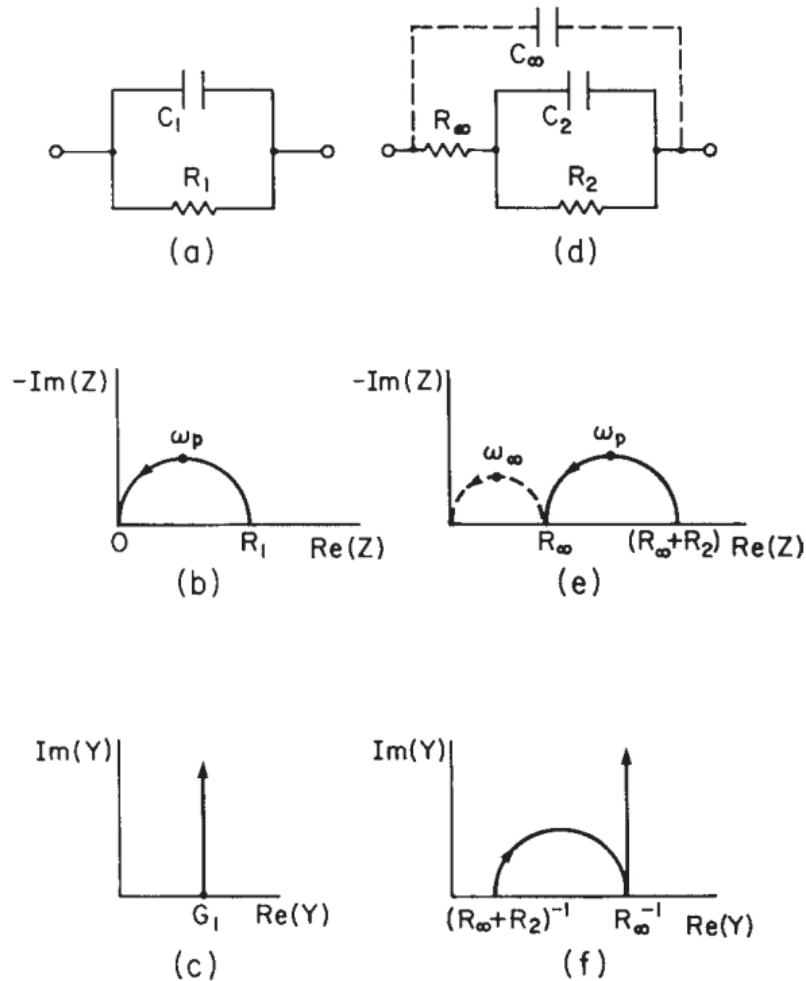


Fig. 1. The bulk ionic conductivity of LaF_3 (\perp and \parallel c axis), and of $\text{La}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ ($x = 2.6 \times 10^{-3}$) \perp c axis.

Измерение проводимости



Спектры комплексной проводимости LaF_3 с разной концентрацией Sm^{2+}

Figure 1.3.1. Figures 1.3.1a and d show two common RC circuits. Parts b and e show their impedance plane plots and c and f their admittance plane plots. Arrows indicate the direction of increasing frequency.

Факторы, определяющие подвижность ионов.

1. **Дефектность кристалла или свободные позиции в структуре.**
2. **Заряд иона.** Чем меньше заряд, тем выше подвижность.
3. **Размер иона.** Чем меньше размер, тем выше подвижность.
4. **Поляризуемость.** Поляризуемость увеличивает подвижность.
5. **Координационный полиэдр.** Уменьшение координационного числа и силы связи увеличивает подвижность.
6. **Размер и поляризуемость противоиона.** Чем больше размер и поляризуемость противоиона, тем выше подвижность.

Твердые электролиты

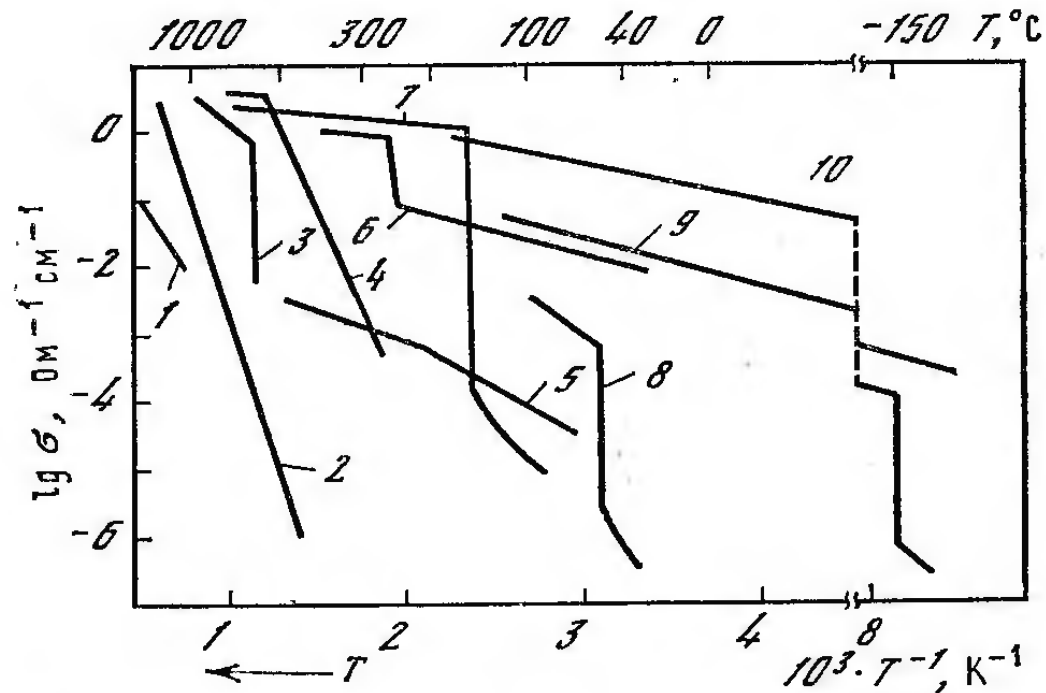
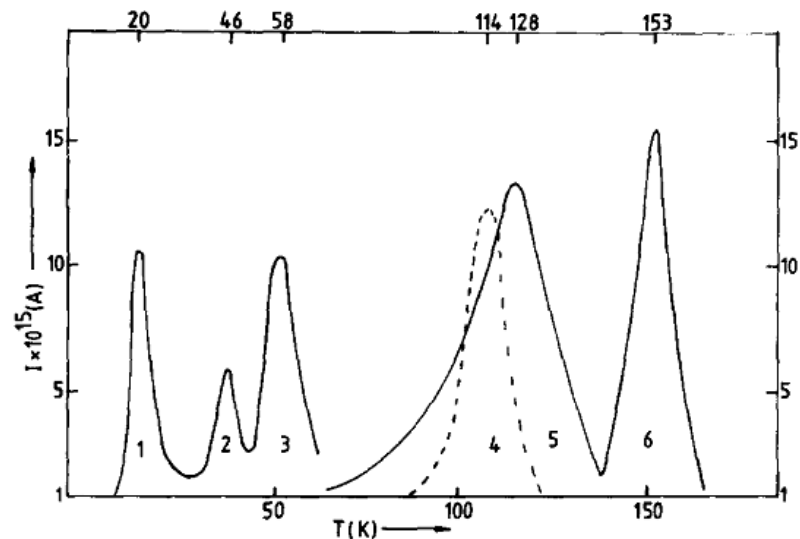
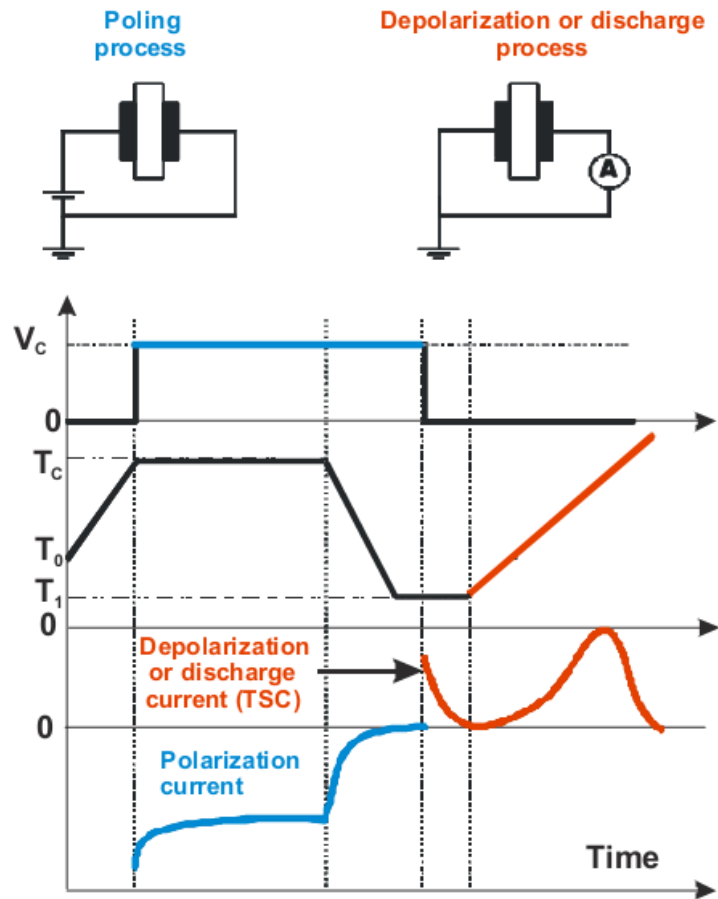


Рис. 15. Температурная зависимость удельной ионной проводимости некоторых твердых электролитов

1 — $\text{ThO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$, 2 — CaF_2 , 3 — Li_2SO_4 , 4 — PbF_2 , 5 — CeF_3 , 6 — Ag_3SI , 7 — AgI ,
8 — Ag_2HgI_4 , 9 — $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 — Ag_4RbI_5

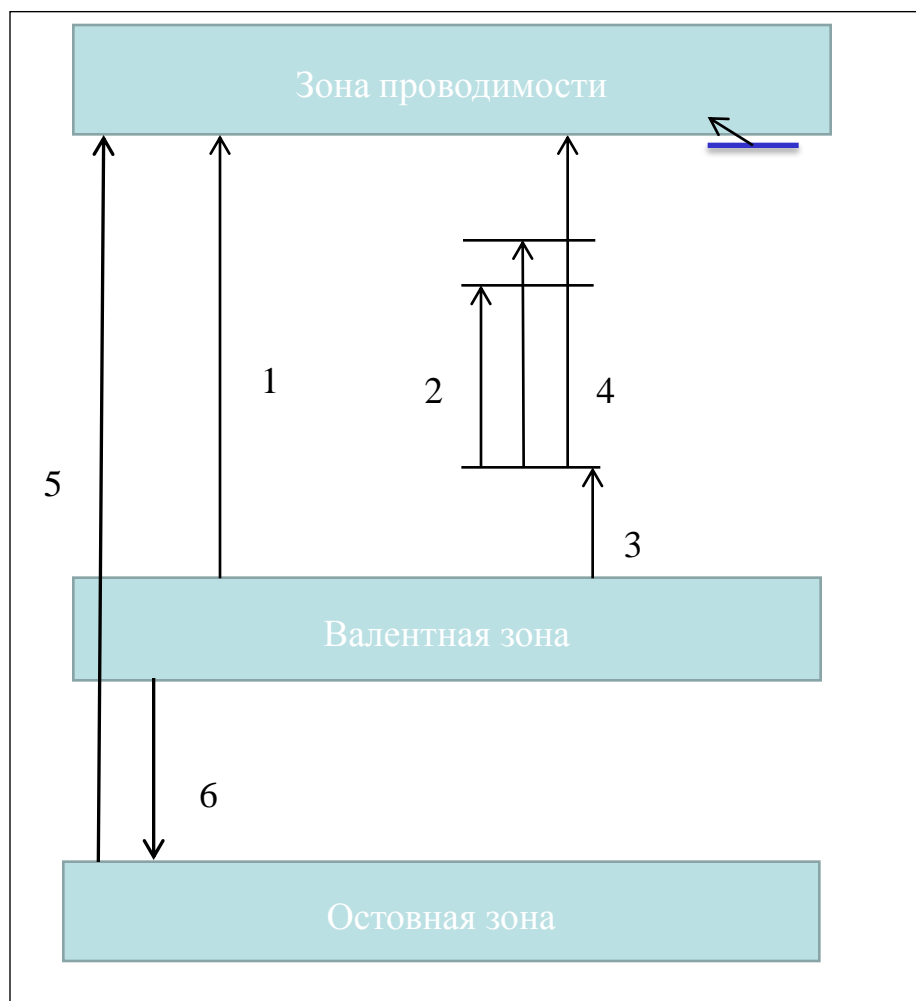
Токи деполяризации



spectrum of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0.0126$) Peak 5 is reduced by a factor of 10

Figure 6.1. The thermally stimulated currents (TSC) method

Зонная схема



Основные типы электронных переходов в диэлектрических кристаллах.

- 1 – межзонные переходы,
- 2 – внутрицентровые переходы,
- 3 – переходы с переносом заряда,
- 4 – фотоионизация,
- 5 – переходы с верхней остовой зоны в зону проводимости,
- 6 – кросслюминесценция (остовно-валентные переходы).

Величина запрещенной зоны – 3-14 эВ

Для теплового переноса электрона через зону 3 эВ нужно нагреть кристалл до $kT \sim 3 \text{ эВ}$

k – постоянная Больцмана $8.62 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/град}$
 $T \sim 35000^\circ\text{C}$ то есть электронная проводимость очень мала